

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕНИЯИТА ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{41}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ПОСЛЕ ОТЖИГА

Штенберг М.В., Блинов И.А., Попов В.А., Зайнуллина Р.Т.

*Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, shtenberg@mineralogy.ru*

Кенияит – водный щелочной силикат натрия с формулой  $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{41}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  является редким минералом. Впервые был найден и описан Гансом Егстером в отложениях солёного озера Магади (Кения) в 1967 году [Eugster, 1967]. Впоследствии Егстер с соавторами нашли кенияит и магадиит ( $\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) в изменённых вулканических породах в округе Тринити (Калифорния) [Eugster et al., 1967; McAtee et al., 1968]. Большой объём данных по геологическому строению окрестностей озера Магади представлен в работе [Eugster, 1969]. В ней показано, что кенияит и магадиит образуют небольшие конкреции в прослоях кремнисто-углеродистых сланцев.

Нахождение природных кенияита и магадиита за пределами описанных выше мест не были отражены в публикациях, и тем удивительнее была находка этих минералов на Южном Урале в Оренбургской области на проявлении халцедона (кахолонга) [Штенберг и др., 2017].

В районе этого проявления развиты осадочные породы карбонового возраста: известняки, песчаники, алевролиты, чёрные (углеродистые) сланцы. В окварцованных известняках широко представлены окаменелые остатки морских лилий. Белые округлые конкреции были найдены в коре выветривания углеродистых сланцев. Проведённые нами исследования позволили установить, что помимо халцедона, некоторые конкреции сложены кенияитом с тонкой корочкой магадиита [Штенберг и др., 2017; Штенберг и др., 2018].

Одной из особенностей кенияита и магадиита является их трансформация в кварц при температурной обработке [Eugster, 1967]. Установлено, что при атмосферном давлении трансформация происходит после отжига при 700 °С в течение 4-6 часов. А при отжиге под давлением достаточно температуры 100 °С. Впоследствии Егстером были обнаружены магадиит-кенияит-кремнистые конкреции и пласты, образование которых он связал с трансформацией магадиит → кенияит → кварц [Eugster, 1969]. Целью данной работы являлось выяснение природы этого перехода. В основные задачи входило физико-химическое исследование образцов до и после отжига современными методами.

Исследования плоскополированных пластинок и сколов проводились на растровом электронном

микроскопе (Tescan Vega 3 sbu) с энергодисперсионным спектрометром (Oxford Instruments X-act). Ускоряющее напряжение 20 кВ, время набора спектра 120 секунд. Содержания Na, Si рассчитаны по эталону альбита, Mg по эталону диопсида.

Инфракрасные спектры пропускания образцов были зарегистрированы на ИК Фурье спектрометре Nicolet 6700 Thermo Scientific в диапазоне 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , разрешение 4  $\text{cm}^{-1}$ , 32 скана. Использовалась стандартная методика прессования небольшой навески вещества (2 мг) в таблетки из KBr (530 мг). ИК спектры отражения были получены с препаратов на микроскопе Continuum Thermo Nicolet путем накопления 1024 сканов. Регистрация и обработка спектров производилась с помощью программы OMNIC v.8.3.

Состав прокалённых образцов определяли с помощью ICP-OES спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Varian 720ES. Химический анализ исходного кенияита получен в Южно-Уральском центре коллективного пользования по исследованию минерального сырья (г. Миасс), аналитик Т.В. Семёнова.

Термическая обработка пластинок и кусочков кенияита производилась в муфельной печи ПКЛ 1.2-12 при температуре 750 °С в течение 6 часов. Промывка пластинок после отжига производилась в ацетоне с помощью ультразвуковой (УЗ) ванны в течение 20 минут.

В таблице 1 приведены составы пластинок кенияита в различных точках, рассчитанные по энергодисперсионным спектрам. Состав исходных образцов однородный, общая сумма оксидов достигает 89 мас. %, остальные 11 мас. % приходится на воду. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ , в среднем, составляет около 1.6 мас. %, что меньше, чем в стехиометрическом составе кенияита. Это обусловлено общей неоднородностью образцов по химическому составу. За исключением содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и примеси CaO, состав кенияита, полученный с помощью СЭМ, близок к таковому, полученному ранее [Штенберг и др., 2017] методом «мокрой» химии (мас. %):  $\text{SiO}_2$  85.1;  $\text{Na}_2\text{O}$  3.01;  $\text{MgO}$  0.32;  $\text{CaO}$  0.43;  $\text{H}_2\text{O}$  3.45; п.п.п. 7.12; сумма 99.43.

После отжига состав кенияита изменился. Во-первых, общая сумма близка к 100 мас. %, что связано с удалением молекулярной воды и OH групп из минерала. Во-вторых, изменилось атомное соот-

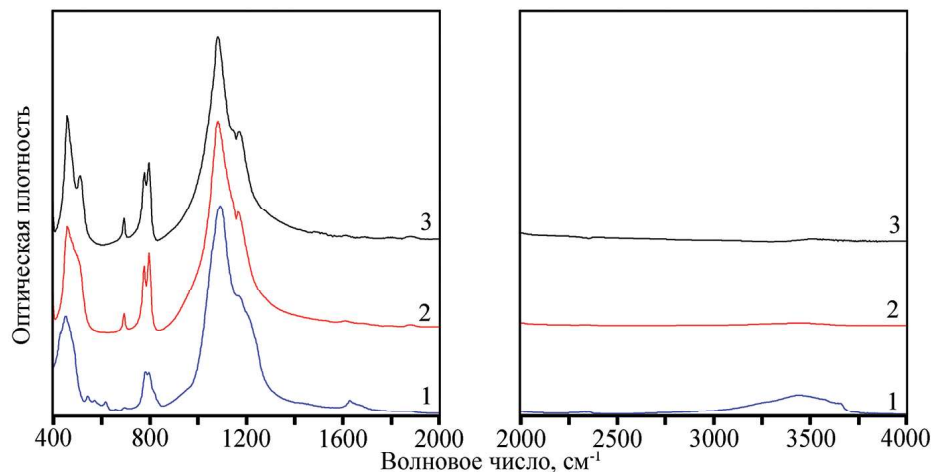


Рис. 1. ИК спектры поглощения исходного кенияита (1) и после отжига (2) в сравнении со спектром кварца (3) в области 400-2000  $\text{см}^{-1}$  и 2000-4000  $\text{см}^{-1}$

ношение Si/Na, оно уменьшилось практически в два раза, что можно объяснить непостоянством состава в различных участках исходных и отожжённых образцов. При этом содержание MgO осталось на том же уровне ( $\sim 0.3$  мас. %). После промывки пластинок ацетоном состав в различных участках близкий, тогда как в пластинке без промывки наблюдается повышенное содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в участках с большим количеством трещин и пор (точка «е») по сравнению с однородными областями (точки «с», «д»). Таким образом, можно утверждать, что при термической обработке Na вместе с молекулярной водой выходит через трещины и поры, при этом вода удаляется, тогда как Na остается в трещинах, возможно, в форме гидроксида или наитрисодержащего силиката. При обработке пластинки в УЗ ванне с ацетоном оставшиеся в трещинах соединения Na удаляются.

Результаты инфракрасной спектроскопии поглощения показаны на рисунке 1. В области 400-2000  $\text{см}^{-1}$  проявляются основные колебания кристаллической решетки и деформационные колебания молекул воды (1600-1700  $\text{см}^{-1}$ ). Высокочастотная область (2000-4000  $\text{см}^{-1}$ ) отвечает валентным колебаниям воды и OH групп. ИК спектр кенияита имеет основную полосу в области 1100  $\text{см}^{-1}$  с ярко выраженным плечом в высокочастотной части спектра, эти линии связаны с антисимметричными валентными колебаниями связей Si–O. Дублетная линия с максимумами 790 и 800  $\text{см}^{-1}$  относится к симметричным валентным колебаниям связей Si–O. Интенсивная полоса в области 480  $\text{см}^{-1}$  принадлежит деформационным колебаниям связей Si–O. Эти полосы общие для кенияита, кварца и многих силикатов. Характерными для кенияита являются небольшие полосы поглощения с максимумами 544, 574, 618, 660 и 693  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к симметричным валентным колебаниям Si–O–Si в окружении атомов

натрия [Huang et al., 1999]. Полосы 1630  $\text{см}^{-1}$  и 1672  $\text{см}^{-1}$  связаны с деформационными колебаниями молекулярной воды, линии 3440  $\text{см}^{-1}$  и 3660  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям O–H связей в молекулярной воде и гидроксильных группах. После отжига происходит изменение спектра, явно исчезают полосы в области 1600-1700 и 3000-3800  $\text{см}^{-1}$ , что связано с удалением воды. Кроме того, несколько изменяется форма основной линии 1100  $\text{см}^{-1}$ , высокочастотное плечо сужается и выделяется в собственную линию поглощения с максимумом 1175  $\text{см}^{-1}$ , что указывает

Таблица 1. Химический состав (мас. %) кенияита до и после отжига с отмывкой и без

Проба/Состав		SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Сумма	Si/Na
Исходная	18408a	86.29	1.51	0.32	88.11	29.47
	18408b	87.28	1.75	0.38	89.41	25.72
	18408c	86.93	1.67	0.29	88.88	26.85
	18408d	86.40	1.81	0.29	88.49	40.51
	18408e	85.92	1.60	0.48	88.00	27.70
	18408f	84.69	1.93	0.36	86.98	22.63
	Среднее	<b>86.25</b>	<b>1.59</b>	<b>0.33</b>	<b>88.30</b>	<b>27.92</b>
Отжиг с промывкой	18416a	95.17	2.7	0.24	98.11	18.18
	18416b	94.01	3.19	0.24	97.44	15.20
	18416c	95.45	3.32	0.23	99.01	14.83
	18416d	94.01	3.58	0.34	97.95	13.54
	Среднее	<b>94.66</b>	<b>3.20</b>	<b>0.26</b>	<b>98.10</b>	<b>15.27</b>
Отжиг без промывки	18417a	91.94	2.71	0.27	94.91	17.50
	18417b	92.65	4.56	0.37	97.58	10.48
	18417c	95.02	3.00	0.38	98.40	16.34
	18417d	95.18	2.86	0.27	98.31	18.88
	18417e	92.89	5.46	0.40	98.76	8.77
	Среднее	<b>93.54</b>	<b>3.67</b>	<b>0.34</b>	<b>97.54</b>	<b>13.16</b>

на локализацию колебаний. Происходит перераспределение интенсивностей дублетной линии в области  $800\text{ см}^{-1}$ , и появляется характерная для кварца полоса с максимумом  $695\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к симметричным валентным колебаниям связей Si–O [Nakamoto, 2008]. В низкочастотной части спектра на полосу  $470\text{ см}^{-1}$  накладывается плечо, которое в чистом кварце проявляется отдельной линией  $520\text{ см}^{-1}$ . Характерные для кенияита небольшие линии после отжига исчезают. Таким образом, происходит перестройка структуры кенияита в кварц.

Наши исследования подтверждают, что при отжиге кенияит переходит в кварц. При этом Na не удаляется вместе с молекулярной водой, а остается, локализуясь преимущественно в трещинах и порах. Полученные данные не позволили выделить собственно форму нахождения Na: возможно, это натрийсодержащий силикат либо гидроокись натрия. Дальнейшие исследования будут направлены на решение этой проблемы с применением более высокочувствительного оборудования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Штенберг М.В., Блинов И.А., Попов В.А., Зайнуллина Р.Т., Рассомахин М.А. Структура и состав кенияита после термического отжига // Минералогия. 2018. Т. 4. № 4. С. 49-54.
2. Штенберг М.В., Попов В.А., Лебедева С.М., Зенович Е.Д., Божко Н.А. Кенияит и магадиит на Южном Урале // Минералогия. 2017. Т. 3. № 1. С. 16-22.
3. Eugster H.P. Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: precursors of bedded chert // Science. 1967. V. 157. No. 3793. P. 1177-1180.
4. Eugster H.P. Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya // Contribution to Mineralogy and Petrology. 1969. V. 22. P. 1-31.
5. Eugster H.P., Jones B.F., Sheppard R.A. New hydrous sodium silicates from Kenya, Oregon and California: possible precursors of chert. (abstr.) // Geological Society of American Annual Meeting. 1967. P. 60.
6. Huang Y., Jiang Z., Schwieger W. Vibrational spectroscopic studies of layered silicates // Chemical Materials. 1999. V. 11. P. 1210-1217.
7. McAtee J.L., House R., Eugster H.P. Magadiite from Trinity county, California // American Mineralogist. 1968. Vol. 53. P. 2061-2069.
8. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: theory and applications in inorganic chemistry. Sixth Edition // John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2008. 419 p.